PREPREG AND LAMINATE

Publication number: JP2003055486

Publication date:

2003-02-26

- Inventor:

TAKEUCHI KAZUMASA; TANAKA HIROKO

Applicant:

HITACHI CHEMICAL CO LTD

. Classification:

- international:

B32B15/08; B32B15/088; C08G18/38; C08G73/10;

C08J5/24; H05K1/03; B32B15/08; C08G18/00;

C08G73/00; C08J5/24; H05K1/03; (IPC1-7): C08J5/24;

B32B15/08; C08G18/38; C08G73/10; C08L79/08

- european:

C08J5/24; H05K1/03C4

Application number: JP20020150932 20020524

Priority number(s): JP20020150932 20020524; JP20010155039 20010524

Report a data error here

Also published as:

園 US2004258899 (A1)

Abstract of **JP2003055486**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat-resistant laminate excellent in fine wiring-forming properties, thermal shock resistance, reflow resistance and crack resistance. SOLUTION: A metal-clad laminate is obtained by pressurizing under heating a prepreg, obtained by impregnating a fibrous substrate with a resin composition comprising as essential ingredients a polyamideimide resin and a thermosetting resin, together with a metal foil having a surface roughness of Rz<=3.0.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2003-55486 (P2003-55486A)

(43)公開日 平成15年2月26日(2003.2.26)

		CARRIED CI	ΡI		,		テーマコート*(参考)	
(51) Int.Cl.'		設別記号		5/24			4F072	
C081	5/24			•		J	4F100	
B 3 2 B	15/08		B32B 1	5/08		-	4 J O 3 4	
						R		
C08G	18/38		C08G 1	8/38		Z	4 J O 4 3	
	<i>7</i> 3/10		7	3/10				
	•	審査請求	未請求 請求功	頁の数11	OL	(全 13 頁)	最終頁に続く 	
(21)出願番号		特顧2002-150932(P2002-150932)	(71)出願人 000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 (72)発明者 竹内 一雅					
(22)出願日		平成14年 5 月24日 (2002. 5. 24)						
(31) 優先権主張番号 (32) 優先日		特願2001-155039(P2001-155039) 平成13年5月24日(2001.5.24)	茨城県下館市大字小川1500番地 日 工 業株式会社総合研究 所内					
(33)優先権主張国		日本 (JP)	(72)発明者	茨城 県	大字小川150 総合研究所I	字小川1500番地 日立化6 合研究所内		
			(74)代理人	1000786 弁理士		章 (外	1名)	
							最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ブリブレグ及び積層板

(57)【要約】

表面粗さの小さい(R z ≤ 3. 0)金属箔とポリアミドイミド樹脂を含浸したプリプレグを加熱加圧して得られる金属張積層板。

【課題】 微細配線形成性、耐熱衝撃性、耐リフロー 性、耐クラック性に優れる耐熱性積層板を提供する。

【解決手段】 繊維基材にポリアミドイミド樹脂、熱硬化性樹脂を必須成分とする樹脂組成物を含浸してなるプリプレグ及びこれと表面粗さがRz≦3.0の金属箔を加熱加圧して得られる金属張積層板。

FP05-0041 00W0-XX '05.5.31 SEARCH REPORT

【特許請求の範囲】

【請求項1】 繊維基材に、ポリアミドイミド樹脂及び 熱硬化性樹脂を必須成分とする樹脂組成物を含浸させて なるプリプレグ。

【請求項2】 該熱硬化樹脂が、該ポリアミドイミド樹脂中のアミド基と反応し得る有機基を有する樹脂である、請求項1記載のプリプレグ。

【請求項3】 該ポリアミドイミド樹脂が、シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂であり、該熱硬化性樹脂が、エポキシ樹脂である、請求項1又は2記載のプリプレグ。

【請求項4】 該シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂が、シロキサン結合含有ジアミン、及び場合により芳香族環を3個以上有するジアミンを含むジアミンと、トリメリト酸無水物とを反応させて得られるジイミドジカルボン酸と、

芳香族ジイソシアナートとを、反応させて得られるシロ キサン変性ポリアミドイミド樹脂であり、そして該熱硬 化性樹脂が、2個以上のグリシジル基を有するエポキシ 樹脂である、請求項1~3のいずれか1項に記載のプリプレグ。

【請求項5】 成分モル比(芳香族環を3個以上有するジアミン/シロキサン結合含有ジアミン)99.9/0.1~0/100を有する該ジアミンを、該無水トリメリト酸と(ジアミンの合計モル/トリメリト酸無水物)1.0/2.0~1.0/2.2で反応させて得られる該ジイミドジカルボン酸と、

該芳香族ジイソシアナートとを、ジアミンの合計モルと 10 該芳香族ジイソシアナートのモル比1. 0/1. 0~ 1. 0/1. 5で反応させて得られるシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂である、請求項4記載のプリプレグ。

【請求項6】 該シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂が、(a) 芳香族環を3個以上有するジアミン及び(b) シロキサン結合含有ジアミンを混合した(c) 混合物と、(d) トリメリト酸無水物とを、反応させて得られた(1) 一般式(I): 【化1】

(式中、R1は、下記基:

【化2】

で示され、上記基中、Xは、下記基: 【化3】

で示される群から選択される1の基である)で示される 40 【化4】 ジイミドジカルボン酸、及び一般式(II):

HOOC
$$N-R_2-N$$
 COOH (II)

(式中、R2は、下記基:

【化5】

で示され、上記基中、R3及びR4は、2価の有機基であり、R5~R8は、アルキル基、フェニル基又は置換フェニル基であり、そしてnは、1~50の整数である)で示されるジイミドジカルボン酸を含む混合物と、(2)一般式(III):

OCN-R9-NCO

(111)

(式中、Rgは、基:

【化6】

で示される群から選択される1の基である)で示される 芳香族ジイソシアナートとを、反応させて得られるシロ キサン変性ポリアミドイミド樹脂であり、そして該熱硬 20 化性樹脂が、2個以上のグリシジル基を有するエポキシ 樹脂である、請求項1~4のいずれか1項に記載のプリ プレグ。

【請求項7】 該シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂が、(1) 該成分(a)と該成分(b)をモル比9
9.9/0.1≦(a/b)<0/100で有する成分(c)と、成分(d)とを、(a+bの合計モル/トリメリト酸無水物)1.0/2.0~1.0/2.2で反応させて得られる、一般式(I)及び一般式(II)で示される該ジイミドジカルボン酸を含む混合物と、(2)一般式(III)で示される該芳香族ジイソシアナートとを、(a+b)の合計モルと該芳香族ジイソシアナートのモル比1.0/1.0~1.5で反応させて得られるシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂である、請求項6に記載のプリプレグ。

【請求項8】 該(a/b)が、95/5~30/70 である、請求項7記載のプリプレグ。

【請求項9】 該熱硬化性樹脂が、2個以上のグリシジル基を有するエポキシ樹脂と、その硬化促進剤又は硬化剤を含有する樹脂である、請求項1~8のいずれか1項 40に記載のプリプレグ。

【請求項10】 請求項1~9のいずれか1項に記載の プリプレグを加熱加圧してなる積層板。

【請求項11】 表面粗さがRz≦3. 0である金属箔 と請求項1~9のいずれか1項に記載のプリプレグを加 熱加圧してなる金属張積層板。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、接着性及び耐熱性 に優れたプリプレグ及び金属張積層板に関する。

[0002]

【従来の技術】プリント回路は、パーソナルコンピュータや携帯電話等の情報端末機器等に用いられている。プリント回路を構成するプリント配線板用の積層板は、基材に電気絶縁性樹脂を含浸させ、Bステージまで硬化させたプリプレグを、積層、接着して製造されている。プリント配線板をサブトラクティブ法により形成する場合には、金属張積層板が用いられる。この金属張積層板は、プリプレグの表面(片面又は両面)に銅箔などの金10 属箔を重ねて加熱加圧することにより製造される。

【0003】近年、パーソナルコンピュータや携帯電話等の情報端末機器のような電子・通信機器の普及に伴い、これらに搭載される印刷配線板には、様々な性能が要求されている。したがって、プリプレグ及びプリプレグ及び対けたも特性の改善が求められている。例えば、電子・通信機器は、ますます軽薄短小化が進み、更に高機器は、高周波数化が進んでいる。その実装形態はピンテン・通信機器は、ますます軽薄短小化が進み、更にはプラスチック基板を高周波数化が進んでいる。その実装形態はピントと選んでいる。で今では、熱超音波圧着によるワイヤボンディングで行うのが一般的である。このとき、チップを実装する基板は150℃以上の高温にさらされるため、基板(基板材料)はある程度の耐熱性を必要とされている。

【0004】また、一度実装したチップを交換し得る性能、いわゆるリペア性も要求される。チップの交換時には、チップ実装時と同程度の熱をかけてチップを取り外し、その後チップを再実装するために再度熱をかける。従来の絶縁性樹脂系では繊維基材と樹脂の間で剝離を起こす場合があり、問題となっている。したがって、リペア性の要求される基板では、高温での熱サイクル的な耐熱衝撃性が要求されている。

【0005】更に、処理速度の高速化に伴い、MPUの I / O数が増加するため、ワイヤボンディングで接続する端子数の増加と端子幅の狭小化とが進んでいる。そこで、プリプレグと回路形成を施される金属箔との接着カの増加とともに、より細い配線を作製するための、金属箔表面の粗化形状の微細化が求められている。

【0006】加えて、信号の高周波化が進むにつれ、回路導体には表面平滑性が要求されている。導体中の電流付近には磁力線が発生するが、導体の中心部における磁力線の干渉が最も大きいため、電流は導体周辺と端に集中する。これを表皮効果といい、周波数が高いほどこの傾向は強まる。導体の表面を平滑にすることで、表皮効果による抵抗の増加を抑えられると考えられる。しかし、従来の電気絶縁性樹脂の金属箔への接着は、主に金属箔の粗化した表面によるアンカー効果によるところが大きい。そのため、信号の高周波化と接着力の増加を両立させるのは困難であった。

【0007】電気絶縁性樹脂としては、これまでエポキ

50

シ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、ピスマレイ ミドートリアジン樹脂のような熱硬化性樹脂が汎用さ れ、フッ素樹脂やポリフェニレンエーテル樹脂のような 熱可塑性樹脂が用いられることもある。基材としては、 ガラス、紙、合成繊維等が用いられている。しかし、エ ポキシ樹脂は耐熱性が低く、熱により容易にガラスと樹 脂の界面で剝離するため、基材と含浸樹脂の接着性が問 題となっている。また、ポリイミド系は成形性・接着性 が低く、硬化温度が高い(約250~400℃)という 欠点がある。例えば、ポリアミドイミド系の接着剤は、 ステンレス鋼、鉄ー42ニッケル合金、鋼等の金属の光 沢面、又はガラスとの接着力が実用的なレベルより低 い。

【0008】例えば、特開平3-181511号公報に は、(1)芳香族トリカルボン酸無水物と、エーテル結 合を有するジアミンとを反応させ、次に(2)ジイソシ アナートと反応させるポリアミドイミド重合体の製造法 が記載されている。このような方法により得られるポリ アミドイミド重合体は、分岐構造を生じ易く、また、芳 香族単位、アミド結合、イミド環のような基本構造がラ ンダムに配置された構造となり、耐熱性及び機械特性が 不充分であるという欠点がある。

【〇〇〇9】上記のように、プリント配線板及びその材 料であるプリプレグ、含浸樹脂等に対し、耐熱性、耐候 性(温度サイクルで示される耐熱衝撃性)、及び金属箔 表面の粗化形状に依存しない接着性に優れることが求め られている。

[0010]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題 点を解消し、耐熱性に優れ、平滑な金属箔と接着可能 で、かつ金属箔とプリプレグとの接着性に優れたプリプ レグ、並びにその用途として絶縁基板、金属張積層板及 びプリント配線板を提供するものである。

[0011]

【課題を解決するための手段】本発明は、繊維基材にポ

(I)

20

【0015】(式中、R1は、下記基:

[0016]

[化8]

リアミドイミド樹脂及び熱硬化性樹脂を必須成分とする 樹脂組成物を含浸させてなるプリプレグに関する。具体 的には、繊維基材に、ポリアミドイミド樹脂、特にシロ キサン構造を樹脂中に有するシロキサン変性ポリアミド イミド樹脂、及び熱硬化性樹脂、特にポリアミドイミド 樹脂中のアミド基と反応し得る有機基を有する樹脂、例 えばエポキシ樹脂を必須成分として含む樹脂組成物を含 没させてなるプリプレグであることが好ましい。

【0012】本発明のシロキサン変性ポリアミドイミド 10 樹脂は、ジイミドジカルボン酸と、芳香族イソシアナー トとを反応させて得られるポリアミドイミド樹脂である ことが好ましい。本発明によれば、該シロキサン変性ポ リアミドイミド樹脂は、必須にシロキサン結合含有ジア ミン、及び場合により芳香族環を3個以上有するジアミ ンを含むジアミンと、トリメリト酸無水物とを反応させ て得られるジイミドジカルボン酸と、芳香族ジイソシア ナートとを、反応させて得られるシロキサン変性ポリア ミドイミド樹脂であり、そして該熱硬化性樹脂が、2個 以上のグリシジル基を有するエポキシ樹脂であることが より好ましい。そこで、得られるシロキサン変性ポリア ミドイミド樹脂の可撓性を考慮すると、成分モル比(芳 香族環を3個以上有するジアミン/シロキサン結合含有 ジアミン) 99、9/0、1~0/100を有する該ジ アミンを、該無水トリメリト酸と(ジアミンの合計モル **/トリメリト酸無水物)1.0/2.0~1.0/2.** 2で反応させて得られる該ジイミドジカルボン酸と、該 芳香族ジイソシアナートとを、ジアミンの合計モルと該 **芳香族ジイソシアナートのモル比1. 0/1. 0~1.** 0/1.5で反応させて得られる、シロキサン変性ポリ アミドイミド樹脂であることが好ましい。 30

【〇〇13】本発明におけるジイミドジカルボン酸

(1) は、一般式(I):

[0014]

【化7】

【0017】で示され、上記基中、Xは、基: [0018]

【化9】

[0020] 【0019】で示される群から選択される1の基であ 【化10】 る) で示されるジイミドジカルボン酸、及び一般式(I 1) :

【0021】(式中、R2は、下記基: [0022]

【化11】.

【0023】で示され、上記基中、R3及びR4は、2価 の有機基であり、R5~R8は、アルキル基、フェニル基 又は置換フェニル基であり、そしてnは、1~50、好 ましくは3~40であり、特に好ましくは5~40の整 数である) で示されるジイミドジカルボン酸を含む混合 30 物であることが更に好ましい。ここで、場合により芳香 族環を3個以上有するジアミンを用いず、シロキサン結 合含有ジアミンと、トリメリト酸無水物を反応させて、 式 (11) のジイミドジカルボン酸のみを得て、成分

(1) として用いることもできる。本発明によれば、得 られるシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂の可撓性を 考慮すると、成分(1)と(2)とを、モル比((a + b) の合計モル/芳香族ジイソシアナートのモル) 1. 0 / 1. 0 ~ 1. 0 / 1. 5 の範囲で反応させて、シロ キサン変性ポリアミドイミドを得ることが好ましい。更 40 に、本発明によれば、成分(1)と(2)は、撹拌しな がら昇温させ、120~200℃、好ましくは140~ 180℃で反応させることが好ましい。

【発明の実施の形態】

【0024】本発明のシロキサン変性ポリアミドイミド 樹脂は、長鎖状であることが好ましく、芳香族単位、シ ロキサン単位、アミド結合、イミド環を基本構造単位と して有し、これらが規則的に繰り返されることが好まし い。

サン結合含有ジアミン、及び場合により芳香族環を3個 20 以上有するジアミンを含むジアミンと、トリメリト酸無 水物とを反応させて得ることができる。ジアミンとトリ メリト酸無水物のモル比率は、シロキサン変性ポリアミ ドイミド樹脂の可撓性を考慮すると、1.0/2.0~ 1. 0/2. 2であることが好ましく、1. 0/2. 0 ~1.0/2.15がより好ましく、1.0/2.0~ 1. 0/2. 1が更に好ましい。また、ジイミドジカル ボン酸は、(a) 芳香族環を3個以上有するジアミン及 び (b) シロキサン結合含有ジアミンを混合した、

(II)

(c) ジアミンとシロキサン結合含有ジアミンの混合物 と、(d)トリメリト酸無水物とを反応させて得ること が好ましい。本発明によれば、成分(c)と(d)の反 応時におけるモル比率(a+bの合計モル/トリメリト 酸無水物)は、シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂の 可撓性を考慮すると、1.0/2.0~1.0/2.2 であることが好ましく、1.0/2.0~1.0/2. 15がより好ましく、1.0/2.0~1.0/2.1 が更に好ましい。

【0026】本発明で用いることのできる芳香族環を3 個以上有するジアミン(a)は、主鎖に芳香族を3個以 上有するジアミンである。例えば、2、2ーピス〔4ー (4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン(以下、 「BAPP」という)、2、2ービス〔4ー(4ーアミ ノフェノキジ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、ビ ス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] メタン、 1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 4ービス(4ーアミノフェノキシ)ベンゼン、ビス〔4 - (3-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4--(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、 4, 4′ービス(4ーアミノフェノキシ)ビフェニル、 【〇〇25】本発明のジイミドジカルボン酸は、シロキ 50 ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] エーテ ル、ビス〔4ー(4ーアミノフェノキシ)フェニル〕ケ トン等が例示でき、単独で又はこれらを組み合わせて用 いることができる。ポリアミドイミド樹脂の特性のバラ ンスとコストを考慮すると、BAPPが好ましい。

【〇〇27】本発明で用いるシロキサン結合含有ジアミ ン (b) としては、一般式 (IV) : [0028] 【化12】

【0029】(式中R10、R11は2価の有機基、好まし くはアルキル基を示し、R12 ~R15 はアルキル基、フェ ニル基又は置換フェニル基を示し、pは1~50、好ま しくは3~40、特に好ましくは5~40の整数を示 す) で示されるものが好ましい。

【〇〇3〇】本発明によれば、シロキサン結合含有ジア ミン (b) としては、商業的に入手可能なジメチルシロ キサン系の両末端にアミノ基を有するジアミン及びその メチル基の一部をフェニル基で置き換えたジアミン(ジ メチルシロキサン系両末端アミン)を用いることができ 20 る。例えば、アミン当量は、120~2200であるこ とが好ましく、400~1600がより好ましい。ジメ チルシロキサン系両末端アミンとして、例えばアミノ変 性シリコーンオイル: X-22-161AS (アミン当 量450)、X-22-161A(アミン当量84 0)、X-22-161B(アミン当量1500)(以 上信越化学工業株式会社製商品名);BY16-853 (アミン当量650)、BY16-853B(アミン当 量2200)(以上東レダウコーニングシリコーン株式 会社製商品名); KF8010(アミン当量421) (信越化学工業株式会社製商品名等) が挙げられる。

【〇〇31】本発明によれば、芳香族環を3個以上有す るジアミンとシロキサン結合含有ジアミンのモル比は、

Tgの増加及び樹脂中に残存するワニス溶剤量の減少の 両方を考慮すると、99.9/0.1~0/100であ ることが好ましい。芳香族環を3個以上有するジアミン とシロキサン結合含有ジアミンは、極性溶媒中で撹拌し ながら、加熱混合して用いることが好ましい。また、本 発明の成分(a)ジアミンと(b)シロキサン結合含有 ジアミンのモル比 (a/b) は99.9/0.1≦(a /b)<0/100であることが好ましく、95/5~ 30/70が特に好ましく、90/10~40/60が とりわけ特に好ましい。成分(c)は、成分(a)及び (b) を、極性溶媒中で撹拌しながら、加熱混合して得 ることが好ましい。

【〇〇32】本発明によれば、トリメリト酸無水物 (d) は、公知の方法により得ることができ、上市品を 用いることができる。その純度は、90%以上が好まし く、95%以上がより好ましく、98%以上が特に好ま LUL

【0033】本発明によれば、ジイミドジカルボン酸の 好ましい形態の具体例として、下記の構造を有するジイ ミドジカルボン酸2種が挙げられる。

[0034] 【化13】

30

【0035】 (式中、qは、1~50であり、好ましく は3~40であり、特に好ましくは5~40である)

【0036】本発明における芳香族ジイソシアナート (2) は、一般式 (III): OCN-R9-NCO

(III) (式中、R9は、基:

[0037]

50

10

【0038】で示される群から選択される1の基である)で示される芳香族ジイソシアナートであることが好ましい。

【0039】本発明で用いる芳香族ジイソシアナート (2) として、ジフェニルメタンー4、4′ージイソシアナート(以下MDIと略す)、2、4ートリレンジイソシアナート、2、6ートリレンジイソシアナート、ナフタレンー1、5ージイソシアナート、2、4ートリレンダイマー等が例示できる。これらは単独で又は組み合わせて用いることができる。

【0040】本発明では、シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂中のアミド基と反応し得る有機基を有する熱硬化性樹脂が好ましい。本発明で用いる熱硬化性樹脂として、例えばエポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ビスマレイミド樹脂、トリアジンービスマレイミド樹脂、フェノール樹脂等が挙げられ、エポキシ樹脂が好ましい。

【0041】本発明によれば、耐溶剤性と耐熱性及び可 撓性とのパランスを考慮すると、ポリアミドイミド樹脂 100重量部に対し、熱硬化性樹脂1~200重量部を 20 用いることが好ましく、熱硬化性樹脂3~100重量部 を用いることがより好ましく、5~80重量部を用いる ことがとりわけ好ましい。

【0042】プリプレグを得るための耐熱性樹脂組成物は、シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂100重量部と熱硬化性樹脂1~200重量部とを含む樹脂組成物であって、ワニス溶剤の揮発速度が速く、熱硬化性樹脂の硬化反応を促進しない150℃以下の低温でも残存溶剤分を5重量%以下にすることが可能であり、繊維基材及び銅箔との密着性の良好な耐熱性接着シートを得ることができる。これは耐熱性の高いポリアミドイミド樹脂をシロキサン変性しているためであり、残存溶剤分を少なくすることができるため銅箔との積層工程において溶剤揮発によるフクレの発生を防止したり、はんだ耐熱性に優れたものとすることができる。

【0043】本発明に用いるエポキシ樹脂は、グリシジル基を有するエポキシ樹脂であることが好ましい。これは、熱硬化性樹脂としてエポキシ樹脂を用いると、180℃以下の温度で硬化が可能であり、またシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂のアミド基に対して反応し、熱はい。更に、2個以上のグリシジル基を有するエポキシ樹脂とその硬化剤又は/硬化促進剤とを用いることが好ましい。またグリシジル基は多いほどよく、3個以上であれば更に好ましい。エポキシ樹脂の配合量はグリシジル基の数に依存するため、グリシジル基が多いほどエポキシ樹脂の配合量を少なくすることができる。シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂のアミド基と、エポキシ樹脂中のグリシジル基との比率が、1.0/0.1~1.0/5.0が好ましく、1.0/0.3~1.0/2.50

Oがより好ましく、1. O ∕ O. 5 ~ 1. O ∕ 1. Oが 特に好ましい。

【〇〇44】エポキシ樹脂としては、流動性の高い液状 エポキシ樹脂、又は加熱溶融時に低粘度を示すものが好 ましい。例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂:ノ ポラック型フェノール樹脂; ロークレゾールノボラック 型フェノール樹脂等の多価フェノール又は1.4-ブタ ンジオール等の多価アルコールとエピクロロヒドリンを 反応させて得られるポリグリシジルエーテル: フタル 酸、ヘキサヒドロフタル酸等の多塩基酸とエピクロロヒ ドリンを反応させて得られるポリグリシジルエステル、 アミン、アミド又は複素環式窒素塩基を有する化合物の Nーグリシジル誘導体:脂環式エポキシ樹脂等が挙げら れ、ビスフェノールA型エポキシ樹脂が好ましい。ま た、液状のエポキシ樹脂の場合、その粘度(25℃) は、10000cP以下が好ましく、200~8.000 cPがより好ましい。室温で固体のエポキシ樹脂(融点5 O℃以下)の場合、その溶融粘度は、10,000cP以 下が好ましく、200~8.000cPがより好ましい。 【0045】本発明に用いるエポキシ樹脂としては、エ ピコート152、エピコート806、エピコート80 7、エピコート828、エピコート834、エピコート 1001、エピコート1004、エピコート1032H 60、エピコート190P(以上、油化シェルエポキシ 株式会社商品名)、NC3000S、NC3000S-H (以上、日本化薬株式会社商品名)、FX279B、 ZX1548、ESN-165、YSLV-120T E, YD-127, YD-128, YH-434, YH -434L、YDF-170、YDCN-500、YD CN-701、YDCN-8125(東都化成株式会社 商品名)、EPICRON830、EPICRON83 OS, EPICRON835, EPICRON835L V、N660、N665、EPICRON840、EP ICRON850, EPICRON860, EPN-7 38、EPN-770(大日本インキ株式会社商品名) が好ましい。

【0046】本発明に用いるエポキシ樹脂の硬化剤、硬化促進剤としては、エポキシ樹脂と反応するもの、又は硬化を促進させるものであれば制限されることなく用いることができる。例えば、アミン類、イミダゾール類、多官能フェノール類、酸無水物類等が使用できる。アメタン、グアニル尿素等が使用でき、多官能フェノールスフェールができる。アミンジアミド、ジアミノジフェールが使用でき、多官能フェノールがでは、ヒドロキノン、レゾルシノール、ビスフェルグールA及びこれらのハロゲン化合物、さらにホルムアルデヒドとの縮合物であるノボラック型フェノール樹脂などが使用でき、酸無水物類としては、無水フタル酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、メチルハイミック酸等が使用できる。硬化促進剤としては、イミダゾール類としてアルキル基置

換イミダゾール、ベンゾイミダゾール等が使用できる。 【0047】これらの硬化剤又は硬化促進剤の必要な量は、アミン類の場合は、アミンの活性水素の当量と、エポキシ樹脂のエポキシ当量がほぼ等しくなる量が好ましい。硬化促進剤である、イミダゾールの場合は、単純に活性水素との当量比とならず、経験的にエポキシ樹脂100重量部に対して、0.001~10重量部必要となる。また、多官能フェノール類又は酸無水物類の場合、Tgと絶縁性のバランスを考慮すると、エポキシ樹脂1当量当り、フェノール性水酸基又はカルボキシル基の0.6~1.2当量を必要とする。

【0048】上記の成分に加えて、本発明の目的を阻害しない範囲で、任意に、充填剤、着色剤、酸化防止剤、還元剤、紫外線不透過剤等を加えることができる。特に無機充填剤は、難燃化改善するのに効果がある。これらは、1種類を用いても2種類以上を併用してもよい。

【0049】本発明のプリプレグは、繊維基材に、本発明の耐熱性樹脂組成物を、有機溶媒中で混合、溶解、分散して得られるワニスを、含浸し、乾燥して製造することができる。プリプレグの製造条件等は特に制限されな 20 い。ワニスに使用した溶剤が80重量%以上揮発していることが好ましい。プリプレグを製造する乾燥条件は、乾燥温度80~180℃で、乾燥時間はワニスのゲル化時間を考慮して、目的のプリプレグ特性に合わせて自由に選択することができる。

【0050】基材としては、金属張積層板や多層印刷配線板を製造する際に用いられるものであれば特に制限されない。織布や不織布等の繊維基材を用いることができる。例えば、基材の形状は、織布、不織布、繊維、ウィスカ等が挙げられる。基材の材質は、シリカアルミナガラス、シリカガラスのようなガラス、アルミナ、アスベスト、ボロン、炭化ケイ素、窒化ケイ素、ジルコニア等の無機材料、アラミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、カーボン、セルロース等の有機・合成材料、これらの混合物が挙げられる。ガラス繊維の織布が好ましく、その厚さは30~200μmが好ましい。

【0051】本発明の耐熱性樹脂組成物のワニスを製造するのに用いる有機溶媒としては、溶解性が得られるものであれば特に制限されない。例えば、ジメチルアセト 40アミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、Nーメチルー2ーピロリドン、アーブチロラクトン、スルホラン、シクロヘキサノン等が挙げられる。

【0052】本発明によれば、樹脂の含浸量は樹脂分として示されるが、樹脂分とは、プリプレグの全重量に対する有機樹脂固形分と無機充填剤との合計重量の割合であり、30~80重量%であることが好ましく、40~70重量%であることがより好ましい。樹脂分は、目的のプリプレグの性能、及び積層後の絶縁層の厚さに合わせて適宜決定することができる。また、ワニスの含浸量50

は、ワニス固形分と基材の総量に対して、ワニス固形分が35~70<u>重</u>量%になるようにされることが好ましい。

【0053】本発明のプリプレグを加熱加圧してなる絶縁板、積層板又は金属張積層板の製造方法は次の通りである。本発明におけるプリプレグ又はそれを複数枚積層した積層体に、必要に応じてその片面又は両面に金属箔を重ね、通常150~280℃、好ましくは180℃~250℃の範囲の温度で、通常0.5~20MPa、好ましくは1~8MPaの範囲の圧力で、加熱加圧成形することにより絶縁板、積層体又は金属張積層体を製造することができる。金属箔を使用して金属張積層板とすることにより、これに回路加工を施してプリント配線回路板とすることができる。

【0054】本発明に用いられる金属箔は、銅箔やアルミニウム箔が一般的に用いられるが、通常積層板に用いられている $5\sim200\mu$ mのものを使用できる。また、ニッケル、ニッケルーリン、ニッケルースズ合金、ニッケルー鉄合金、鉛、鉛ースズ合金等を中間層とし、この両面に $0.5\sim15\mu$ mの銅層と $10\sim300\mu$ mの銅層を設けた3層構造の複合箔或いはアルミニウムと銅箔を複合した2層構造複合箔を用いることができる。

【0055】本発明によれば、金属箔の表面粗さを示す基準としてRzを使用した場合、Rz≦3.0であることが好ましく、Rz≦2.0であることがより好ましい。金属箔は、その片面又は両面にはプリプレグ等の接着性樹脂との接着性を向上させるために表面に微細なりのを形成する粗化処理が施されるものがある。これらの数値は小さいほど表面粗さが小さい、すなわち平滑であることを示している。すなわち、本発明のプレプレグは、金属箔の表面が平滑であるものと組合わせて用いることができる。また、このような理が更に施されている場合もあるが、これらの処理の有無には関係なく使用することができる。

【0056】金属張積層板に回路加工を施して回路を形成する際において、得られる回路の断面形状は、金属張積層板の回路形成性を評価する一つの指標とすることができる。金属張積層板に形成した回路の回路断面の概略図(図1)を用いて、これをより詳しく説明する。回路の断面形状は、金属箔の表面特性、特に金属箔表面の粗化形状により異なり、得られる回路の断面形状は回路のトップ幅Wtとボトム幅Wbの比(Wb/Wt)で評価することができる。そこで、本発明においては、金属張積層板の回路形成性を、得られる回路の断面形状により評価している。したがって、回路形成性(回路の断面形状)を改善するには、回路加工の際にエッチングが均一に行われることから、平滑な金属箔を選択することが有意であ

る。しかし、従来のプリプレグは平滑な表面を有する金 属箔との接着性が充分ではなかった。そのため、金属張 **積層板に表面が平滑ではない金属箔も用いられ、回路形** 成性が悪い。また、回路幅が狭い場合には、得られるプ リント配線板の歩留まりが悪かった。回路形成性の評価 において、回路のトップ幅とボトム幅の比(Wb/Wt)か ら、回路の断面形状及び回路性能について次の知見が得 られる。回路のトップ幅とボトム幅の比(Wb/Wt)が大 きい場合、回路のトップ幅がボトム幅に比べて狭いこと を表す(図1 (a))。反対に、回路のトップ幅とボト 10 ム幅の比(Wb/Wt)が小さい場合(1よりも小さい場 合)、回路のトップ幅がボトム幅に比べて広いことを表 す(図1(b))。両方の場合において、回路の断面積 が設計値と異なり、抵抗値が設計値と異なること、また 最外層の回路では部品実装の精度が低下すると考えられ る。本発明のプリプレグを用いた金属張積層板のよう に、回路断面が矩型を有する回路の場合、回路の断面積 が設計値とほとんど変わらず、抵抗値が設計値と同程度 で安定し、また最外層の回路では部品実装の精度が改善 されると考えられる。このことにより回路幅が狭い場合 20 であっても、本発明のプリプレグを用いる金属張積層板 からは、プリント配線板の歩留まりよく製造することが できる。したがって、本発明によれば、回路のトップ幅 とボトム幅は、ほぼ同一であることが好ましい。

[0057]

【実施例】以下に実施例を挙げて説明するが、本発明は これらに限定されるものではない。

(合成例1)環流冷却器を連結したコック付き25mlの 水分定量受器、温度計、撹拌器を備えた1リットル容の セパラブルフラスコに、芳香族環を3個以上有するジア 30 ミンとして2, 2ーピス [4-(4ーアミノフェノキ シ) フェニル] プロパン (BAPP) 57. 5g(0. 1 4mol)、シロキサン結合含有ジアミンとして反応性 シリコーンオイルKF8010(信越化学工業株式会社 製商品名、アミン当量421)50.5g(0.06mo l) 、トリメリト酸無水物(TMA)80.7g(0. 4 2 moi) 、及び非プロトン性極性溶媒としてNーメチ ルー2ーピロリドン(NMP)580gを入れ、80℃ で30分間撹拌した。そして水と共沸可能な芳香族炭化 水素としてトルエン100mlを投入してから、温度を上 40 昇させ、約160℃で2時間還流した。水分定量受器 に、留出液中の水画分が約7.2ml以上たまっているこ と、新たな水画分の留出が見られなくなっていることを 確認した。その後、水分定量受器にたまっている留出液 を除去しながら、約190℃まで温度を上げて、トルエ ンを除去した。その後、溶液を室温に戻し、芳香族ジイ ソシアナートとして4. 4′ージフェニルメタンジイソ シアナート (MDI) 60. 1g (O. 24mol) を投 入し、190℃で2時間反応させた。反応終了後、シロ キサン変性ポリアミドイミド樹脂のNMP溶液(A)を 50 を用いた以外は、実施例1と同様にして、耐熱性樹脂組

得た。

【0058】(合成例2)BAPP 41.1g(0. 10mol)、反応性シリコーンオイルKF8010(信 越化学工業株式会社製商品名、アミン当量421)8 4. 2g (0. 10mol)、NMP 620gに代えた 以外は、合成例1と同様にして、シロキサン変性ポリア ミドイミド樹脂のNMP溶液(B)を得た。

【0059】(合成例3)BAPP 16.4g(0. O4mol)、反応性シリコーンオイルKF8010(信 越化学工業株式会社製商品名、アミン当量421)13 4. 7g (O. 16mol)、NMP 542gに代えた 以外は、合成例1と同様にして、シロキサン変性ポリア ミドイミド樹脂のNMP溶液(C)を得た。

【0060】(合成例4) BAPP 73.9g(0. 18mol)、シロキサン結合含有ジアミンとして反応性 シリコーンオイルX-22-161B(信越化学工業株 式会社製商品名、アミン当量1560)62.4g (O. O 2 moi) 、NMP 542gに代えた以外は、 合成例1と同様にして、シロキサン変性ポリアミドイミ ド樹脂のNMP溶液(D)を得た。

【0061】 実施例1

合成例1のシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂のNM P(A)溶液200g(樹脂固形分30重量%)及びエ ポキシ樹脂(YDCN-500、東都化成株式会社製商 品名、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂)(樹脂固 形分50重量%のジメチルアセトアミド溶液) 120 g、及び2-エチルー4-メチルイミダゾールO.8g を配合し、樹脂が均一になるまで約1時間撹拌した後、 脱泡のため24時間、室温で静置し、耐熱性樹脂組成物 ワニス (1) を得た。

【0062】実施例2

合成例2のシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂のNM P(B)溶液200g(樹脂固形分30重量%)を用い た以外は、実施例1と同様にして、耐熱性樹脂組成物ワ ニス(2)を得た。

【0063】実施例3

合成例3のシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂のNM P(C)溶液200g(樹脂固形分30重量%)、及び エポキシ樹脂120g(ESCN195、住友化学工業 株式会社製商品名、クレゾールノボラック型エポキシ樹 脂) (樹脂固形分50重量%のジメチルアセトアミド溶 液)を用いた以外は、実施例1と同様にして、耐熱性樹 脂組成物ワニス(3)を得た。

【0064】実施例4

合成例2のシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂のNM P(B)溶液200g(樹脂固形分30重量%)、及び エポキシ樹脂120g(DER331L、ダウケミカル 株式会社製商品名、ビスフェノールA型エポキシ樹脂) (樹脂固形分50重量%のジメチルアセトアミド溶液)

成物ワニス(4)を得た。

【0065】実施例5

合成例2のシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂のNMP(B)溶液200g(樹脂固形分30重量%)、及びエポキシ樹脂120g(ZX-1548-2東都化成株式会社製商品名、リン含有エポキシ樹脂)(樹脂固形分50重量%のジメチルアセトアミド溶液)を用いた以外は、実施例1と同様にして、耐熱性樹脂組成物ワニス(5)を得た。

[0066] 実施例6

合成例4のシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂のNMP(D)溶液200g(樹脂固形分30重量%)、エポキシ樹脂30g(ZX-1548-2、東都化成株式会社製商品名、リン含有多官能エポキシ樹脂)(樹脂固形分50重量%のジメチルアセトアミド溶液)、及び2-エチル-4-メチルイミダゾール0.2gを用いた以外は、実施例1と同様にして、耐熱性樹脂組成物ワニス(6)を得た。

【0067】比較例1

臭素化ピスフェノールA型エポキシ樹脂50重量部(住 20 友化学工業株式会社製ESB400T、エポキシ当量: 400)、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂50重量部(住友化学工業株式会社製ESCN195、エポキシ当量:195)、フェノールノボラック樹脂42重量部(日立化成工業株式会社製HP850N、水酸基当量:108)、及び2ーエチルー4ーメチルイミダゾール0.5重量、並びにメチルエチルケトン及びエチレングリコールモノメチルエーテルを混合して、固形分50重量%の比較ワニスを作製した。

【0068】 (プリプレグ及び金属張積層板の作製) プリプレグの作製

実施例 1~6で作製したワニス(1~6)を、それぞれ、厚さ約0.1mmのガラス布(スタイル2116、Eーガラス)に含浸後、150℃で15分加熱し、乾燥して樹脂分40重量%のプリプレグ(1~6)を得た。比較例1の比較ワニスを用いた以外は、上記と同様にして、比較プリプレグを得た。

【0069】金属張積層板の作製

(金属張積層板 a) 上記のプリプレグ(1~6)を、

それぞれ4枚重ね、その両側に厚さ12 μmの電解飼箔 (日本電解株式会社製USLP-12、Rz=1.7、 以下USLP-12と略す)を粗化面がプリプレグと合 わさるようにして重ね、230℃、90分、4.0MPa のプレス条件で両面飼張積層板 a を作製した。

(金属張積層板 b) 上記のプリプレグ (1~6)を、それぞれ4枚重ね、その両側に厚さ12 μmの電解銅箔 (古河サーキットフォイル株式会社製FO-WS、Rz=1.5、以下FO-WSと略す)を重ね、230℃、10 90分、4.0MPaのプレス条件で両面銅張積層板 b を作製した。

(比較積層板 a 及び b) 比較プリプレグを用いた以外は、上記の金属張積層板 a 及び b と同様にして、比較積層板 a 及び b を得た。

【0070】得られた両面銅張積層板1~6及び比較両面銅張積層板1及び2について、引き剝がし強さ、はんだ耐熱性、耐熱衝撃性を測定し、表1及び表2に示した。

【0071】下記の方法により、得られた両面金属張積 層板を試験し、評価した。

引き剝がし強さ:外層鋼箔に幅10mmの粘着テープを張りつけ、エッチングし、その後テープを剝がして、10mm幅のパターンを形成した。このパターンを、90℃方向に引き剝がし速度50mm·min⁻¹で引張試験機(島津オートグラフ製S−100)を用いて引き剝がして、引き剝がしに要する力を、引き剝がし強度(kN/m)とした。はんだ耐熱性:JIS C 5012 10.4に準じ、260℃、288℃及び300℃のはんだ浴に浸漬して、測定した。

30 耐熱衝撃性試験(温度サイクルによる): I Rリフロー条件での温度サイクル試験は、室温から I R加熱炉を用い基板を260℃まで5分かけて昇温した後、室温まで徐冷するというサイクルを繰り返して、異常の有無を目視により観察した。はんだ耐熱性及び耐熱衝撃性試験においては、膨れ及び剝がれ等の外観の異常を観察し、○は異常なし、×は膨れ又は剝がれがある場合で異常ありとして示した。

[0072]

【表1】

表1:両面銅張積層板の特性評価(その1)

試験項目		実施例1		実施例2		実施例3		実施例4	
叫包公司	la	1Ъ	- Za	2b	3a	3b	4a	4b	
引き剝がし強さ	(kN/n)	1. 2	1. 0	1. 2	0. 9	1. 2	0. 8	1. 2	1. 0
はんだ耐熱性	(s)	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300	>300
はかに明然性		10	0	0	0	0	0	0	0
耐熱衝撃性	〔205/クム時〕	0	0	0	0	0	0	0	0

【表2】

[0073]

表2:両面銅張積層板の特性評価(その2)

試験項目	実施	例 5	実施	何6	比較例1		
P46003123	5a	5b	6a	6b	比la	比lb	
引き剝がし強さ	(kN/m)	1. 2	1. 1	1. 2	1.1	0. 8	0. 3
はんだ耐熱性	(s)	>300	>300	>300	>300	<120	10
はんりたいのだけ	(8)	0	0	0_	0	×	×
耐熱衝撃性	〔20分分時〕					2917月時	2分(力)時
的热贯李让	(2 0 319)MgJ	10		10	1 0	×	×

【0074】 (評価) 得られた金属張積層板の金属箔接 着強度(引き剝がし強さ)を測定した結果、USLPー 12と実施例1~6のいずれのプリプレグとの組合せで も1.0~1.4kN/mであった。またFO-WSと実 10 施例1~6のいずれのプリプレグとの組合せでも0.9 ~1. 2kN/mであった。

【0075】実施例1~6では、260℃、288℃及 び300℃のはんだ浴に浸漬しはんだ耐熱性を測定した 結果、いずれの温度においても、5分以上経過しても、 膨れ、剥がれ等の異常が見られなかった。

【0076】一方、比較例1では、銅箔と接着剤面の接 着強度は、電解粗化箔USLP-12を用いた場合で O. 3~O. 4kN/m、電解銅箔F2-WSを用いた場 合でO. 2~O. 4kN/mであった。これらの銅箔張り 20 積層板を、実施例1~6を用いて作製した銅箔張り積層 板と同様に260℃、288℃、300℃のはんだ槽に 浸漬したが、2分以内で銅箔にフクレが発生した。ま た、銅箔張り積層板でも接着強度が低く、はんだ耐熱 性、耐熱衝撃性に劣った。

【OO77】銅張積層板の回路形成性 銅張積層板の回路形成性について、表面の粗度形状の異 なる銅箔(USLP-12及びFO-WS)を用いて試

験した。実施例1~6は、上記の金属張積層板a及びb を、それぞれ用いた。比較例1は、上記の比較金属張積 層板a及びbを、それぞれ用いた。

【0078】回路形成性の評価:実施例1~6及び比較 例1、2の銅箔張り積層板に、レジスト層を形成し、露 光・現像して、L/Sが20μm/20μm、30μm/ 30 μm、40 μm/40 μm、50 μm/50 μm σ δ 櫛形パターンを形成し、塩化第二鉄水溶液で不要な部分 の銅をエッチングした後、レジストを剝離して、回路を 形成した。なお、この回路形成性方法では、トップ幅が ボトム幅より極端に大きくなることは、原則としてな い。得られた回路を、光学顕微鏡に画徴処理システムを 接続し、回路のトップ幅批とボトム幅忚を側長して、両 者の比 (Wb/Wt) により評価した。今回の12μm鍋箔 を使用した基板での評価は、OはWb/Wt≦1.4であ り、△は1. 4 < Wb/Wt< 1. 7 であり、×はWb/Wt≧ 1. 7である。なお、トップ幅とボトム幅の比が大きい 場合、回路のトップ幅がボトム幅に比べて狭いことを表 し、回路断面は蒲鉾型となっていると考えられる。表3 及び表4に、結果を示す。

[0079]

【表3】

表3:両面網張積層板の回路形成性評価(その1)

試験項目	実施	実施例1		実施例 2		実施例3		実施例 4	
M45711	18	16	2a	2b	3a	3b	48	4b	
回路形成性 20 µ m/20 µ m	0	О	О	0	0	0	0	0	
回路形成性 30 μm/30 μm	10	0	0	0	0	0	0	0	
回路形成性 40 μm/40 μm	0	0	0	0	0	0	0	O	
回路形成性 50 μ m/50 μ m	0	0	0	0	0	0	0	0	

[0080]

【表4】

表4:両面網張積層板の回路形成性評価(その2)

試験項目	実施	例 5	実施	例 6	比較例1		
	5a	5b	6a	6b	比la	比Ib	
回路形成性	20 μm/20 μm	0	0	0	0	×	×
回路形成性	30 µm/30 µm	0	0	0	0	×	×
回路形成性	40 μm/40 μm	0	0	0	0	Δ	Δ
回路形成性	50 μm/50 μm	0	0	0	0	0	Δ

【〇〇81】実施例1~6を使用した銅箔張り積層板で はRz=1.5及び1.7のいずれの銅箔の場合も残鍋 が短時間で除去でき、回路断面は矩形に近づいた。ま た、回路の剝離は認められなかった。回路形成性におい てもL/Sとして20μm/20μmが形成できた。した がって、本発明のプリプレグによれば、粗化形状の微細 な銅箔を用いて、表面が平滑な導体(回路)を有する積 層板を作製することができる。このような回路断面が矩 型を有する回路の場合、回路の断面積が設計値とほとん 50

ど変わらず、抵抗値が設計値と同程度で安定すること、 また最外層の回路では部品実装の精度が改善されると考 えられる。特に、回路幅が狭い場合、従来は歩留まりが 悪かったが、これを解決することができる。

【〇〇82】一方、比較例1の銅箔張り積層板では部分 的に回路形成ができなかった。回路断面が蒲鉾型を有す る回路の場合、回路の断面積が設計値と異なり、抵抗値 が設計値と異なること、また最外層の回路では部品実装 の精度が低下すると考えられる。

【0083】このように、金属張積層板の回路形成性は、用いる銅箔の表面特性、特に表面の平滑性により異なる。回路形成性を改善するには、平滑な金属箔を選択することが有意である。

[0084]

【発明の効果】本発明におけるプリプレグは、耐熱性に 優れ、平滑な金属箔との接着性に優れる。更に、本発明 のプリプレグを用いて得られる絶縁基板、金属張積層板 及びプリント配線板は、耐熱性に優れ、加えて本発明の プリプレグを用いて得られる金属張積層板及びプリント 配線板は回路形成性に優れている。

【図面の簡単な説明】

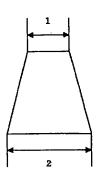
【図1】金属張積層板に形成した回路の回路断面概略図である。

【符号の説明】

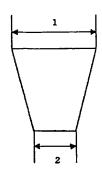
- 1 回路のトップ幅 (Wt)
- 2 回路のボトム幅 (Wb)

【図1】

(a)



(b)



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

FI

テーマコード(参考)

CO8L 79:08

С

// COBL 79:08

20

F 夕一ム(参考) 4F072 AA04 AA07 AA08 AB09 AB30 AD23 AE01 AG03 AH02 AH22 AJ04 AK05 AK14 AL13 4F100 AB01A AK01B AK50B AK50K AK52B AK53B AL05B AL06B BA02 CA02B DD07A DG01B DH01B EJ82B GB43 JB13B JJ03 JK06 JK10 YY00A YY00B

4J034 BA06 BA08 CA24 CB03 CB07 10
CC12 CC61 CC67 CD04 CD05
CD08 CD12 DA05 DB04 DB07
DC12 DC42 DM05 HA01 HA07
HC12 HC13 HC61 HC64 HC67

HC71 RA14
4J043 PA05 QB58 RA06 SA11 SB01
TA12 TA78 TB03 UA121
UA141 UA151 UA261 UA432
UB011 UB322 VA011 VA021
VA041 VA051 VA062 VA081
XA03 XA19 XB34 ZA02 ZB50